

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 3 2 3 5 0

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 17 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/36 1 0 4 A	
53/86	Z A B		B 0 1 J 23/46 3 1 1 A	
B 0 1 J 23/46	3 1 1		B 0 1 D 53/36 Z A B	
			1 0 2 A	

審査請求 未請求 請求項の数 1

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 7-140829

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 6 月 7 日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 平山 洋

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 鈴木 重治

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 石橋 一伸

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

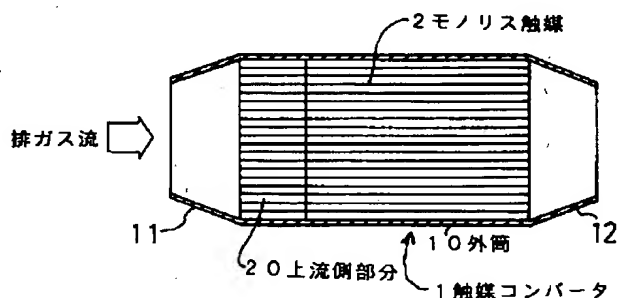
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 低温活性と高温下における耐久性能を向上させる。

【構成】 排ガス流の上流側に P d と R h を担持し下流側に P t と R h を担持した排ガス浄化用触媒であって、上流側の P d の担持密度を P d が担持された担体の上流側部分 2 0 の体積 1 リットル当たり 7 ～ 2 0 g とした。上流側部分に P d が高密度で担持されていることにより、H C 5 0 % 浄化温度が 3 5 0 ℃ 前後にまで低下し低温活性が向上する。また P d が高密度で担持されているために高温下における耐久性に優れている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排ガス流の上流側にパラジウムとロジウムを担持し下流側に白金とロジウムを担持した排ガス浄化用触媒であって、

上流側のパラジウムの担持密度をパラジウムが担持された担体の上流側部分の体積 1 リットル当たり 7 ~ 20 g としたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) を効率良く浄化する排ガス浄化用触媒に関し、さらに詳しくは低温時における浄化活性の高い排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO 及び HC の酸化と NO<sub>x</sub> の還元とを行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材に γ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 ところで、触媒貴金属による触媒活性と反応温度との間には正の相関関係があり、温度が高いほど触媒活性が高くなる。したがって排ガス浄化用触媒に流入する排ガス温度が高いほど浄化性能が向上するが、冬季の始動時など排ガス温度が低い場合には排ガス浄化用触媒による浄化が不十分となり、浄化されるべき成分が高濃度に含まれる排ガスが放出される場合があった。

【0004】 このような不具合を解決する排ガス浄化用触媒として、例えば特開昭 63-84635 号公報には、担体全長の 1/10 ~ 2/5 の排ガス流入側に Pd を担持し、担体全長の 3/5 ~ 9/10 の排ガス流出側に Pt を担持し、全長にわたってさらに Rh を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。Pd は低温時においても HC 及び CO の酸化活性に優れているため、この特開昭 63-84635 号公報に開示された排ガス浄化用触媒は低温時の浄化性能に優れている。すなわち低温の排ガスが流入した場合には、まず排ガスは上流側に担持された Pd 及び Rh と接触し、Pd による接触反応で HC 及び CO が酸化浄化される。この時の反応熱が排ガスに伝わるため排ガスは高温となって下流側へ流れ、流出側に担持された Pt 及び Rh との接触反応によりさらに浄化される。これにより排ガスを高効率で浄化することができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが特開昭 63-84635 号公報に開示の排ガス浄化用触媒では、HC の 50% を浄化できる最低温度 (HC 50% 浄化温度)

が約 400℃ と高く、低温活性がまだ不十分であることが明らかとなった。また高温下における耐久性能が十分でなく、耐久試験後の浄化性能の低下度合いが大きいことも明らかとなった。

【0006】 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温活性が高くかつ高温下における耐久性能にも優れた排ガス浄化用触媒とすることを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒は、排ガス流の上流側に Pd と Rh を担持し下流側に Pt と Rh を担持した排ガス浄化用触媒であって、上流側の Pd の担持密度を Pd が担持された担体の上流側部分の体積 1 リットル当たり 7 ~ 20 g としたことを特徴とする。

## 【0008】

## 【作用】

(担体上流側部分の作用) 本発明の排ガス浄化用触媒では、担体の上流側には体積 1 リットルに対して 7 ~ 20 g の Pd が担持されている。このように Pd が高密度で担持されていることにより、HC 50% 浄化温度が 350℃ 前後にまで低下でき、低温活性が向上するため始動時など排ガス温度が低い場合であっても高い酸化浄化能を示す。また Rh と排ガス中の HC 及び CO の還元成分の存在により、排ガス中の NO<sub>x</sub> が還元浄化される。

【0009】 そして高温下では、Pd が高密度で担持されているために、Pd のシントリング (粒成長) が生じて活性点が多く存在することにより耐久性に優れており、高温下においても酸化触媒性能の低下度合いが小さい。したがってエンジン本体近傍に配置された場合においても、長期間良好な触媒性能を示す。この上流側部分に担持された Pd の担持密度が、その上流側部分の担体の体積 1 リットル当たり 7 g 未満では低温時の酸化浄化性能に劣るとともに耐久性が低下し、20 g を越えて担持すると上流側で HC と CO の大部分が酸化されてしまうために NO<sub>x</sub> の還元浄化性能が低下する。特に望ましい範囲は 7 ~ 10 g である。

(担体下流側部分の作用) 上流側における酸化反応による発熱が排ガスに伝わり、十分加熱された排ガスが下流側に流入する。そして上流側で未浄化の HC 及び CO は、Pt 及び Rh との接触反応により酸化されて浄化される。また Pt 及び Rh と排ガス中の HC 及び CO の還元成分の存在により、排ガス中の残部の NO<sub>x</sub> がさらに還元浄化される。

## 【0010】

## 【実施例】

【発明の具体例】 担体としては従来用いられている無機質多孔質体を用いることができ、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカーアルミナ、ゼオライトなどから選択して用いることができる。中でも耐熱性及び

貴金属分散性に優れたアルミナを用いるのが特に好ましい。この担体は、コーゼライト又はメタルなどから形成されたモノリス担体基材に被覆形成したり、あるいはペレット状に形成したりすることで従来と同様に用いることができる。

【0011】担体の上流側部分とは排ガスの流入する側をいい、例えばモノリス担体であれば排ガスの流入する端面から全長の $1/10 \sim 1/4$ の長さの範囲をいう。上流側部分の長さがこれより短いと低温時の活性が低下し、これより長くなると $\text{NO}_x$ の浄化率が低下する。 $\text{Rh}$ の担持密度は、担体全体に均一とすることができ、担体体積1リットル当たり0.1~0.5gとすることができる。 $\text{Rh}$ の担持密度がこれより少ないと $\text{NO}_x$ の浄化率が低下し、これより多く担持しても効果が飽和するばかりかコストの増大を招く。0.2~0.4gが特に好ましい。

【0012】また下流側の $\text{Pt}$ の担持密度は、担体の下流側部分の体積1リットル当たり0.5~2.0gが好ましく、1.0~1.5gが特に好ましい。 $\text{Pt}$ の担持密度をこれ以上増加させても活性は向上せず、その有効利用が図れない。また $\text{Pt}$ の担持密度がこれより少ないと、実用上十分な活性が得られない。なお、 $\text{Pt}$ は上流側部分にも担持するのが好ましい。このようにすれば $\text{Pd}$ による $\text{HC}$ の酸化により発生した熱で上流側の $\text{Pt}$ と $\text{Rh}$ の触媒作用が速やかに発現し、三元浄化性能が一層向上する。この場合上流側に担持する $\text{Pt}$ の担持密度は、上記と同様に上流側部分の担体体積1リットル当たり0.5~2.0gが好ましく、1.0~1.5gが特に好ましい。

【0013】これらの触媒貴金属を担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等を用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。

〔実施例〕以下、実施例により具体的に説明する。

〔実施例1〕図1に本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒を配置した触媒コンバータを示す。この触媒コンバータ1は、モノリス触媒2と、モノリス触媒2を収納する外筒10と、外筒10の両端から円錐台状に延びる一对のコーン11、12とから構成されている。モノリス触媒2には、全長にわたって $\text{Pt}$ と $\text{Rh}$ が担持され、触媒コンバータの排ガス流入側に配置された上流側部分20にはさらに $\text{Pd}$ が担持されている。この上流側部分20の長さは、モノリス触媒2全長の $1/5$ である。

【0014】次にモノリス触媒2の製造方法を説明することで、モノリス触媒2の構成の詳細な説明に代える。活性アルミナ粉末100重量部と、40重量%硝酸アルミニウム水溶液65重量部及び水80重量部を混合し、コーティング用アルミナスラリーを調製した。そしてフェライト系ステンレス箔の平板と波板を重ねて巻回することで製造されたメタル担体（体積0.7リットル、4

00セル、全長120mm）に上記アルミナスラリーを塗布し、250℃で1時間乾燥後600℃で1時間焼成してアルミナコート層を形成した。

【0015】このようにして得られたモノリス担体を所定濃度のジニトロジアンミン白金と塩化ロジウムの混合水溶液中に1時間浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で1時間乾燥した。次に所定濃度の硝酸パラジウム水溶液中に、モノリス担体の上流側の端面より25mmの部分1を1時間浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後250℃で1時間乾燥して実施例1のモノリス触媒2を調製した。

【0016】なお、各触媒貴金属の担持量は、モノリス触媒2の1個当たりに $\text{Pd}$ が1.0g、 $\text{Pt}$ が1.0g、 $\text{Rh}$ が0.21gである。担持密度に換算すると、 $\text{Pd}$ はモノリス触媒2の上流側部分20の体積1リットル当たり7g担持され、 $\text{Pt}$ 及び $\text{Rh}$ はモノリス触媒2の全体に体積1リットル当たりそれぞれ1.5gと0.3g担持されている。

【0017】上記した実施例1の触媒コンバータ1は、例えば図3に示すようにエンジン本体5の排気マニホールド50の直下に取付けられ、エンジン本体5の始動により排ガスは排気マニホールド50を介して触媒コンバータ1を通過した後、さらに触媒コンバータ6を通過し、排ガス中の $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 及び $\text{NO}_x$ が浄化される。この際、触媒コンバータ1は排ガスの熱により素早く暖められ、さらには上流側部分20には $\text{Pd}$ が高密度で担持されているために活性化時間が短くなり、エンジン始動直後から暖機に至るまでの $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 及び $\text{NO}_x$ の排出量を低減することができる。

（実施例2）上流側部分20の $\text{Pd}$ の担持量をモノリス触媒2の1個当たり1.45g、すなわち担持密度をモノリス触媒2の上流側部分20の体積1リットル当たり10gとしたこと以外は実施例1と同様の構成である。

（実施例3）上流側部分20の $\text{Pd}$ の担持量をモノリス触媒2の1個当たり2.9g、すなわち担持密度をモノリス触媒2の上流側部分20の体積1リットル当たり20gとしたこと以外は実施例1と同様の構成である。

（実施例4）図2に実施例4の排ガス浄化用触媒を配置した触媒コンバータを示す。この触媒コンバータは、排ガス流路の上流側に体積0.15リットル、400セル、全長25mmの第1モノリス触媒3を配置し、10mmの間隔を隔てた下流側に体積0.55リットル、400セル、全長95mmの第2モノリス触媒4を配置したこと以外は実施例1と同様である。

【0018】第1モノリス触媒3及び第2モノリス触媒4は、それぞれ実施例1と同様に製作され、第1モノリス触媒3には $\text{Pd}$ と $\text{Pt}$ 及び $\text{Rh}$ が担持され、第2モノリス触媒4には $\text{Pt}$ と $\text{Rh}$ が担持されている。 $\text{Pd}$ は第1モノリス触媒3のみに担持され、その担持量は1.45gで、担持密度は第1モノリス触媒3の1体積1リッ

トル当たり10gである。Pt及びRhは第1モノリス触媒3と第2モノリス触媒4にそれぞれ同じ密度で担持され、Ptの担持量はそれぞれ0.23g（第1モノリス触媒）と0.83g（第2モノリス触媒）であり、Rhの担持量はそれぞれ0.05g（第1モノリス触媒）と0.17g（第2モノリス触媒）である。

（比較例1）上流側部分20のPdの担持量をモノリス触媒2の1個当たり0.73g、すなわち担持密度をモノリス触媒2の上流側部分20の体積1リットル当たり5gとしたこと以外は実施例1と同様の構成である。

（比較例2）実施例1と同様の方法で、上流側部分20を除く下流側部分95mmにPtとRhを担持し、上流側部分20にPdのみを担持したこと以外は実施例1と同様である。Pdは上流側部分20に1.45g担持され、Pt及びRhは下流側部分にそれぞれ0.83gと0.17g担持されている。担持密度に換算すれば、Pdは上流側部分20の体積1リットル当たり10g担持\*

\*され、Pt及びRhはモノリス触媒2の下流側部分の体積1リットル当たりそれぞれ1.5gと0.3g担持されている。

（浄化性能の評価）上記のそれぞれの触媒コンバータを排気量2リットルのエンジンの排気系に取付け、排ガス温度900℃、A/F=14.6（ストイキ）の条件で100時間排ガスを流通させる耐久試験を行った。耐久試験後のHC50%浄化温度（T50）と、耐久試験後のHC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率を測定し、結果を表1に示す。またHC50%浄化温度とPd担持量の関係をグラフ化して図4に示す。なお、HC50%浄化温度は排ガス温度が250～450℃の間の測定値であり、浄化率はそれぞれ排ガス温度が450℃の場合の測定値である。

【0019】

【表1】

		触媒貴金属担持密度 (g/L)					HC 50% 浄化温 度 (℃)	耐久試験後 浄化率 (%)		
		上流側部分			下流側部分			HC	CO	NO <sub>x</sub>
		Pd	Pt	Rh	Pt	Rh				
実 施 例	1	7	1.5	0.3	1.5	0.3	375	83	85	70
	2	10	1.5	0.3	1.5	0.3	350	87	89	72
	3	20	1.5	0.3	1.5	0.3	305	88	92	75
	4	10	1.5	0.3	1.5	0.3	340	88	93	74
比 較 例	1	5	1.5	0.3	1.5	0.3	410	78	79	65
	2	10	—	—	1.5	0.3	365	84	82	60

表1及び図4より、上流側部分のPdの担持密度が高くなるにつれてHC50%浄化温度が低下し、低温活性が著しく向上することがわかる。またPdが7g/L未満では、HC50%浄化温度が400℃前後となるため好ましくないこともわかる。

【0020】また耐久試験後の浄化率を比較すると、比較例1では耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率の低下度合いが実施例より大きいことがわかり、これはPdの担持量が少ないことに起因していることが明らかである。さらに実施例2と比較例2の比較から明らかなように、上流側部分にPdに加えてPtとRhを担持することで、特にCOとNO<sub>x</sub>の浄化率が向上している。また実施例4が実施例2より優れた浄化性能を示しているが、これは実施例4では上流側部分と下流側部分との間に空間を設けたこと

により排ガス流の乱れが生じ、下流側部分に流入する排ガスと触媒との接触効率が向上したことによる効果と推察される。したがって上流側部分と下流側部分とは分割した方が好ましい。

【0021】

【発明の効果】したがって本発明の排ガス浄化用触媒によれば、エンジン始動直後から暖機に至るまでの未燃物（特にHC）の排出を低減できるとともに、Pt及び全体に担持されたRhによりCO、HC、NO<sub>x</sub>の排出量を低減することができ、高い三元浄化性能を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒を触媒コンバータに収納した状態で示す断面図である。

【図2】本発明の第4の実施例の排ガス浄化用触媒を触媒コンバータに収納した状態で示す断面図である。

【図3】本発明の排ガス浄化用触媒を自動車エンジンの排気系に挿着した状態を示す説明図である。

【図4】実施例の排ガス浄化用触媒のHC 50%浄化温

度とPd担持密度との関係を示すグラフである。

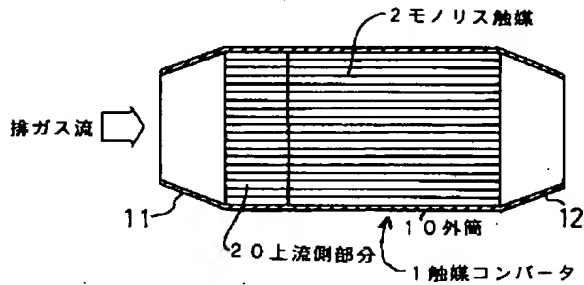
【符号の説明】

1：触媒コンバータ

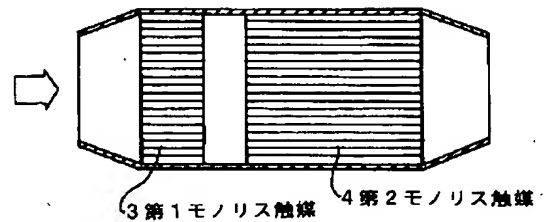
2：モノリス触媒（排ガス浄化用触媒）

20：上流側部分

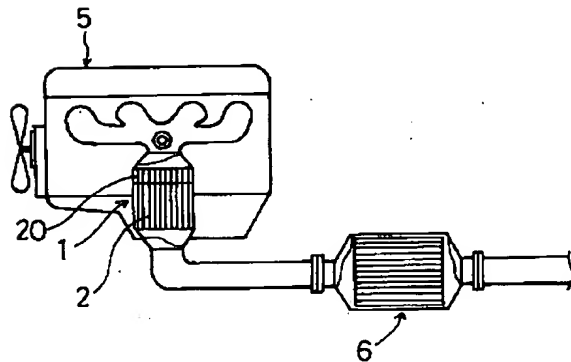
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

